

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

L1 4 JP08104510/PN OR JP06267531/PN OR JP05094838/PN OR  
JP63242912

=> D ALL 1-4

L1 ANSWER 1 OF 4 WPINDEX COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 96-254966 [26] WPINDEX  
DNN N96-214349 DNC C96-080772  
TI Prepn. of carbon composite materials, used e.g. for non-aqueous  
secondary  
batteries - comprises dispersing carbonaceous particles and heating  
the  
prod. of the 1st process in inert atmos.  
DC E36 L03 X16  
PA (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP  
CYC 1  
PI JP 08104510 A 960423 (9626)\* 8 pp C01B031-02 <--  
ADT JP 08104510 A JP 94-237959 940930  
PRAI JP 94-237959 940930  
IC ICM C01B031-02  
ICS H01M004-02; H01M004-58  
AB JP08104510 A UPAB: 960705  
Prepn. of a carbon composite material with a multilayer structure  
which  
consists of carbonaceous particles that have d002 of X-ray  
diffraction of  
up to 0.345 nm and are wholly or partially coated with a carbon  
material  
with d002 larger than 0.345 nm and which has a true density of at  
least  
1.80 g/cm<sup>3</sup>, a BET specific surface areas of up to 30 m<sup>2</sup>/g, a  
volume-based  
average particle diameter of up to 35 microns, and peak PA in the  
vicinity  
of 1580 cm<sup>-1</sup> and peak PB in the vicinity of 1360 cm<sup>-1</sup> in the Raman  
spectrum analysis, and with which the ratio R (IA/IB), the ratio of  
the  
intensity of PB (IB) to the intensity of PA (IA), is not more than  
the R  
of the core carbonaceous particles pref. at least 0.3, comprises at  
least  
(A) the first process of dispersing carbonaceous particles with d002  
of up  
to 0.345 and Lc of at least 15 nm, pref. at least 50 nm, in a heavy  
oil to  
bring them into contact and to allow the surface and pores of the  
carbonaceous particles to be impregnated with or adsorb the  
polycyclic  
aromatic molecules or oligomers contained in the heavy oil and (B) the  
second process of heating the prod. of the first process in an inert  
atmos. to allow the polycyclic aromatic component impregnated into the  
surface or pores of the carbonaceous particles to proceed with  
thermochemical reaction such as condensation.  
USE - The carbonaceous composite materials can be used in  
electrode  
materials for nonaqueous secondary batteries.  
ADVANTAGE - The carbonaceous composite materials can be produced  
efficiently and continuously.  
Dwg. 0/0  
FS CPI EPI  
FA AB; DCN  
MC CPI: E11-N; E31-N02; L03-E01B3

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-104510

(43)公開日 平成8年 (1996) 4月23日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 1 B 31/02	1 0 1 Z			
H O 1 M 4/02	B			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-237959	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成6年 (1994) 9月30日	(72)発明者	林 学 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三 菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(72)発明者	山口 祥司 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三 菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(72)発明者	水谷 文一 茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三 菱油化株式会社筑波総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 山本 隆也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素系複合材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 非水溶媒二次電池の電極材料に適した、多相構造を有する炭素質物粒子を安定して効率よく、かつ連続的に製造し得る製造方法を提供すること。

【構成】 少なくとも、

(A) d 0 0 2が0. 3 4 5 n m以下で、L cが1 5 n m以上、好ましくは5 0 n m以上の炭素質物粒子を重質油中に分散し、接触させ、重質油に含まれる多環芳香族分子あるいはオリゴマーを炭素質物粒子の表面及び細孔中に含浸、吸着する第1工程

(B) 前記第1工程の生成物を不活性雰囲気下で熱処理し、炭素質物粒子の表面及び細孔中に含浸された多環芳香族成分に対し、重縮合等の熱化学反応を進行させる第2工程  
から構成される、非水溶媒二次電池電極材料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折におけるd002が0.345 nm以下である炭素質物粒子の全体あるいはその一部を、d002が0.345より大きい被覆炭素材で複合化した多相構造を有する炭素系複合材料で、真密度が1.80 g/cm<sup>3</sup>以上であり、BET法比表面積が30 m<sup>2</sup>/g以下、体積基準平均粒径が35 μm以下であり、波長514.5 nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580 cm<sup>-1</sup>の付近のピークP<sub>A</sub>、1360 cm<sup>-1</sup>の付近のピークP<sub>S</sub>を有し、上記P<sub>A</sub>の強度I<sub>A</sub>に対するP<sub>S</sub>の強度I<sub>S</sub>の比R(=I<sub>A</sub>/I<sub>S</sub>)値が、核となる炭素質物粒子のR値を上限とし、より好ましくはR値が0.3以上である炭素系複合材料の製造方法であって、少なくとも

(A) d002が0.345 nm以下で、Lcが15 nm以上、好ましくは50 nm以上の炭素質物粒子を重質油中に分散し、接触させ、重質油に含まれる多環芳香族分子あるいはオリゴマーを炭素質物粒子の表面及び細孔中に含浸、吸着する第1工程

(B) 前記第1工程の生成物を不活性雰囲気下で熱処理し、炭素質物粒子の表面及び細孔中に含浸された多環芳香族成分に対し、重縮合等の熱化学反応を進行させる第2工程から構成されることを特徴とする炭素系複合材料の製造方法。

【請求項2】 前記第1工程の生成物を過剰な重質油と分離した後、前記第2工程を行うことを特徴とする請求項1記載の炭素系複合材料の製造方法

【請求項3】 前記第2工程の生成物を解砕あるいは粉碎し、分級して粒子径を体積平均粒径にして35 μm以下に調製し、炭素系複合粉体とする第3工程を有することを特徴とする請求項1記載の炭素系複合材料の製造方法。

【請求項4】 前記炭素質物粒子が、予め芳香族系あるいは複素環式化合物からなる溶媒を表面及び細孔中に含浸させた炭素質物粒子であることを特徴とする請求項1記載の炭素系複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素系複合材料の製造方法に関し、特に非水溶媒二次電池の電極材として好適な炭素系複合材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要になってきている。特にニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高い非水溶媒二次電池が注目されてきている。その負極材料として、これまで金属や黒鉛などが検討されている。しかし、金属電極は、充放電を繰り返すと溶媒中の金属がデンドライト状に析出し、最終的には両極を短

絡させてしまうという問題があった。また、黒鉛は、その層間に金属イオンの出入りが可能なため、短絡の問題は無いが、プロピレンカーボネート系の電解液を分解する上、エチレンカーボネート系の電解液では充放電サイクル特性が悪いという問題がある。

【0003】 一方、例えば特開平4-171677号公報に示されるような、多相構造を有する炭素質物（炭素系複合材料）を用いることも検討されている。これは、結晶性の高い炭素質物の長所（高容量かつ不可逆容量が小さい）と短所（プロピレンカーボネート系電解液を分解する）および結晶性の小さな炭素質物の長所（電解液との安定性に優れる）と短所（容量が小さく不可逆容量大）を組み合わせ、互いの長所を生かしつつ、短所を補うという考えによる。

【0004】 この様な炭素系複合材料の製造方法としては、例えば前述の特開平4-171677号公報には、

(1) 1ミクロン位の黒鉛粒子と石油系バインダーピッチの混合物を加熱処理してバインダーピッチをコークスか部分的に黒鉛化された炭素に変換する方法、(2) 液化コークスの滴を炉中に噴射する方法がそれぞれ記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、(1)の方法では、バインダーピッチが高粘性のため黒鉛の高充填が難しく、熱処理の結果得られた黒鉛複合物中における黒鉛含有率を高めることには限界があり、黒鉛の有する高充放電容量性を十分に活かすことはできない。更に混合物の粘性がきわめて高いために、工業的な規模においては均一な混合物を得ることが比較的難しい。加えて本方法では混合工程完了後、加熱処理工程に移行するため、連続的な工業生産が難しい。

【0006】 また、(2)の方法で得られる球状コークスには、例えば「炭素材料工学」(日刊工業新聞社刊 稲垣道夫著)等にも記載があるように、外観上および内部構造上大きく異なる2種の粒子が混在している。このためこの方法で得られる球状コークスを電極に用いる場合には、粒子の組成および粒径の何れも均一にしがたなく、電極成形性が極めて悪い上、比表面積が小さく、高容量が得られないという問題がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記目的を解決するために、核を形成する炭素質物粒子(N)の表面上に表相となる炭素質物(S)を形成し、最終的に多相構造を有する炭素系複合材料の製造方法について鋭意検討を重ねた結果、炭素質物粒子表面上に重質油成分を付着後、これを重縮合させることにより、炭素質物粒子(N)の細孔部分にも炭素質物(S)が充填され、かつ薄膜化した炭素質物(S)が均一に表面を被覆した、極めて品質の良好な高性能複合炭素質物粒子を安定して効率よく製造し得ることを見だし、本発明を完成するに

至った。

【0008】すなわち、本発明は、X線回折における $d_{002}$ が0.345nm以下である炭素質物粒子の全体あるいはその一部を、 $d_{002}$ が0.345より大きい被覆炭素材で複合化した多相構造を有する炭素系複合材料で、真密度が $1.80\text{ g/cm}^3$ 以上であり、BET法比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、体積基準平均粒径が $35\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、波長 $514.5\text{ nm}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\text{ cm}^{-1}$ の付近のピーク $P_A$ 、 $1360\text{ cm}^{-1}$ の付近のピーク $P_B$ を有し、上記 $P_A$ の強度 $I_A$ に対する $P_B$ の強度 $I_B$ の比 $R(=I_A/I_B)$ 値が、核となる炭素質物粒子の $R$ 値を上限とし、より好ましくは $R$ 値が0.3以上である炭素系複合材料の製造方法であって、少なくとも

(A)  $d_{002}$ が0.345nm以下で、 $L_c$ が $15\text{ nm}$ 以上、好ましくは $50\text{ nm}$ 以上の炭素質物粒子を重質油中に分散し、接触させ、重質油に含まれる多環芳香族分子あるいはオリゴマーを炭素質物粒子の表面及び細孔中に含浸、吸着する第1工程

(B) 第1工程生成物を不活性雰囲気下で熱処理し、炭素質物粒子の表面及び細孔中に含浸された多環芳香族成分に対し、重縮合等の熱化学反応を進行させる第2工程から構成される製造方法である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

#### (1) 混合原料の調整及び選択

##### (a) 炭素質物(N)

本発明により製造される炭素系複合材料において、最終的に核を形成する粒子状炭素質物(N)は、体積平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $d_{002}$ が0.345nm以下でかつ $L_c$ が $15\text{ nm}$ 以上、好ましくは、 $d_{002}$ が0.345nm以下でかつ $L_c$ が $50\text{ nm}$ 以上、より好ましくは $d_{002}$ が0.345nm以下でかつ $L_c$ が $80\text{ nm}$ 以上の炭素質物である。具体的には、黒鉛質物粒子を始め、ピッチ系、ポリアクリロニトリル(PAN)系、メソフェーズピッチ系、気相成長系それぞれの黒鉛質の炭素繊維を粉末状に加工したものも用いることができる。また、これら2種以上を混合して用いてもよい。

##### 【0010】炭素質物(N)は

1. 熔融溶解性有機物、熱硬化性高分子等を不活性ガス雰囲気下又は真空中において、 $1500\sim 3000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $2000\sim 3000^\circ\text{C}$ の温度で加熱することによって、炭素化と黒鉛化を行う方法。

2. カーボンブラック、コークス等、既製の炭素質物を更に加熱処理して黒鉛質化を適度に進行させる方法。

3. 人造黒鉛、天然黒鉛、気相成長黒鉛ウィスカー、炭素繊維を必要に応じて粒子径あるいは繊維長の調整を行ったのち、粉末状にして用いる方法。

等によって得ることができる。

【0011】ここで1.の原料である有機化合物は、有

機物が固相炭素体へ変換する際に、液相を通過する原料と固相で炭素化が進行する原料とに分類することができる。液相炭素化原料としては、アセナフチレン、ナフタレンの様な芳香族炭化水素やポリ塩化ビニルなど熱熔融高分子、コールタールピッチやエチレンタールピッチなどの重質油が挙げられる。一方、固相炭素化原料としては、セルロース等天然高分子、フェノールホルムアルデヒド樹脂など熱硬化性樹脂、ポリアミド、ポリアクリロニトリルなど熱可塑性高分子、更に空気酸化前処理によって不融化した、ポリ塩化ビニル、ピッチなど熔融溶解性有機物が挙げられる。

##### 【0012】(b) 炭素質物(S)

一方、本発明により製造される炭素系複合材料において、最終的に表面相を形成する炭素質物(S)は、 $d_{002}$ が0.340nm以上0.400nm以下、好ましくは0.342nm以上0.370nm以下、更に好ましくは0.345nm以上0.365nm以下である。また、 $L_c$ は $30\text{ nm}$ 以下、好ましくは、 $10\text{ nm}$ 以下、より好ましくは $6\text{ nm}$ 以下、最も好ましくは $4\text{ nm}$ 以下の炭素質物である。この様な炭素質物の原料としては、所定の粘度以下の、液体状態である重質油を用いることができる。粘度としては、 $50^\circ\text{C}$ における粘度が $200\text{ cP}$ 以下が好ましく、 $80\text{ cP}$ 以下がさらに好ましい。

【0013】粘度が $200\text{ cP}$ を超えると、炭素質物粒子と過剰重質油の分離工程において、重質油の分離が十分に行えず、均一な複合炭素系材料が得られない。なお、 $50^\circ\text{C}$ における粘度が $200\text{ cP}$ を越える重質油を用いる場合、トルエン、キノリン等の芳香族系、あるいは複素環式化合物からなる溶媒で希釈し、 $200\text{ cP}$ 以下に調製して用いることができる。

【0014】本発明に用いることのできる重質油としては例えば「炭素材の化学と工学」(株)朝倉書店 持田勲著)に記載されるように、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチや乾留液化油などの石炭系重質油や、常圧残油、減圧残油等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油などの石油系重質油がある。これら重質油のなかでも特にナフサ分解時に発生するエチレンヘビーエンドタールは、 $50^\circ\text{C}$ における粘度がほぼ $70\text{ cP}$ で、しかも重量平均分子量 $3000\sim 4000$ の多環芳香族分子を3%以上含有しており、本発明の実施に適している。

【0015】(2) 第1工程：混合・含浸・置換工程  
本発明における第1工程は炭素質物粒子(炭素質物(N))を、重質油(炭素質物(S)の原料)中に混合・分散し、重質油と十分接触させることで、重質油に含まれる多環芳香族分子、好ましくはより分子量の大きな多環芳香族オリゴマーによって粒子表面及び細孔内を置換する工程である。

【0016】本工程の前に、炭素質物粒子を予め溶媒処

理しておく、より良好な結果が得られる。即ち、芳香族系あるいは複素環式化合物からなる溶媒に浸漬し、表面及び細孔中を溶媒により置換後、過剰な溶媒から分離した炭素質物粒子を用いることで、炭素質物粒子の重質油に対する「ぬれ」をよくし重質油と炭素質物粒子の接触をより確実にし、重質油中での炭素質物粒子の分散を向上させる。加えて、多環芳香族分子の良溶媒を用いるため、重質油中の多環芳香族分子が炭素質物粒子表面に接触する確率を高める。この結果、重質油に含まれる多環芳香族分子の炭素質物粒子表面への吸着効率が向上するという効果がある。この溶媒処理に用いる芳香族系あるいは複素環式化合物からなる溶媒としては、重質油に含まれる多環芳香族分子が容易に溶解するものが好ましい。具体的には、複素環式化合物からなる溶媒としてはキノリンやピリジンが、また、芳香族系溶媒としてはトルエンやベンゼンを挙げることができる。

【0017】本工程の実施は、回分式または連続式いずれの混合機で行っても良い。また、反応槽を加温しても、少なくとも良いが、反応槽を加温することは混合物の粘度を低下させ、装置にかかる負荷を低減し、混合・含浸・置換効果を高めるので好ましい。更に混合時の槽内圧力を減圧状態にすることで、微小粉末からの脱泡効果を高め、炭素質物粒子の表面及び細孔中に内包された空気を除去し、溶媒による置換、吸着をより完全にすることができる。

【0018】回分式混合機を用いる場合、その装置には攪拌翼を備えた混合機を1機用いても良いし、複数台用いて順次、分散度、接触度の向上を図っても良い。混合機は、混合物の粘度に応じて様々な形態・方式の装置を選ぶことが可能である。即ち、高速高剪断ミキサーであるディゾルバーや高粘度用のバタフライミキサーの様な一枚のブレードがタンク内を攪拌・分散を行う形態の装置、半円筒状混合槽の側面に沿ってシグマ型等の攪拌翼が回転する構造を有する、いわゆるニーダー形式の装置、2本の杵型ブレードが固定式タンク内で遊星運動を行いながら回転する構造を有する装置、本装置の攪拌翼を合計3軸にした様なトリミックスタイプの装置、分散槽内に回転ディスクと分散媒体を有するいわゆるビーズミル形式の装置などを用いることが出来る。

【0019】これらの装置のなかでも、スラリーの適用粘度範囲が広い点で、2本の杵型ブレードが固定式タンク内で遊星運動を行いながら回転する構造を有する混合機が好ましい。このような構造を有する混合機としては例えば(株)井上製作所より、プラネタリーミキサーの名称で市販されている。

【0020】一方、連続式混合機を用いる場合には、パイプラインミキサーを用いても良いし、連続式ビーズミル(媒体分散機)を用いても良い。連続式混合機を用いた場合、第1工程を実施しながら第2工程への反応原料の搬送を同時に行うことができ、より効率的な製造が実

現できる。

#### 【0021】(3)第2工程：固液分離工程

本工程は、第1工程より得られた表面及び細孔内に多環芳香族分子が十分に含浸、吸着した炭素質物粒子を過剰な重質油から濾過により分離する工程である。この分離工程は、フィルタープレスや加圧濾過器などの濾過法あるいは遠心分離法など固液分離に一般的な方法を用いることができる。なお、この工程は重質油の揮発性成分の量や粘度に応じて省略することもできる。

#### 10 【0022】(4)第3工程：炭素化工程

本工程は、第2工程より得られた多環芳香族分子が表面及び細孔中に吸着された炭素質物粒子を加熱し、炭素化を進行させる工程である。炭素化は、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等不活性ガス流通下で第2工程からの炭素質物粒子を加熱して行う。本工程における炭素化はまず、重質油成分のうち揮発分が蒸発し、次に多環芳香族分子をはじめとする残留分が熱化学反応を進行させ、炭素質物粒子表面及び細孔内で縮重合を進行させる。重縮合の進行とともに酸素、窒素、水素が系外へ排出さ  
20 れ、重縮合物中に存在する構造欠陥が加熱処理の度合いによって除去され、炭素前駆体、炭素と順次変化する。

【0023】本工程の加熱温度下限は重質油の種類、その熱履歴によっても若干異なるが通常500℃以上、好ましくは600℃以上、さらに好ましくは700℃以上である。一方、上限温度は重質油の残留分が核となる炭素質物(N)の結晶構造を上回る構造秩序を有しない、即ち炭素質物(N)よりも低黒鉛化度である範囲で定めることができる。従って熱処理の上限温度としては、通常2500℃以下、好ましくは2000℃以下、更に好ましくは1500℃以下である。このような熱処理条件において、昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定する事ができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温する事もできる。

【0024】なお、第3工程に用いる反応機は回分式加熱炉でも連続式加熱炉でもよく、又一基でも複数基を接続した構成でもよい。更に、反応機に投入する第2工程生成物は、反応機の種類に応じてあらかじめ必要な前処理、即ち形状の加工、具体的には粉碎、解砕あるいは更に  
40 造粒を伴う粒度の調整を行っても良い。

#### 【0025】(5)第4工程：粉体加工工程

第3工程において重質油の残留分が炭素化し、核となる炭素質物粒子表面の一部あるいは全体を被覆した状態で複合化した生成物は第4工程において、必要に応じて粉碎、解砕、分級処理など粉体加工処理を施され、非水溶媒二次電池用電極材料とする。電池においては、一定容積にできるだけ多くの電極材を充填することが必要である。負極用電極材は集電体である金属箔に塗布、圧延してシート電極化して用いられるため、一定以下の粒子径  
50 を持つことが望ましい。具体的には体積平均粒径が、1

$\mu\text{m}$ 以上 $4.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $2.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下である。なお、粉体加工工程は、前述したとおり、場合により第2、第3工程の間に挿入することもできる。

【0026】第1～第4工程を経た結果、

1. BET法比表面積が $30\text{m}^2$ 以下、
2. 体積基準平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ 以下、
3. 真密度が $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、
4. X線回折測定で炭素質物(N)に由来する、(002)面の面間隔 $d_{002}$ が $0.345\text{nm}$ 以下、 $L_c$ が $15\text{nm}$ 以上であり、炭素質物(S)に由来する $d_{002}$ が $0.345\text{nm}$ より大きい、
5. 波長 $514.5\text{nm}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析による $1580\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク $P_A$ 、 $1360\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク $P_B$ のピーク強度の比 $R(=I_A/I_B)$ 値が、炭素質物(N)単独のR値よりも大きく、より好ましくは0.3以上、である様な非水溶媒二次電池の電極材として好適な炭素系複合材料が得られる。

【0027】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例・比較例において各パラメータの測定は以下のように行った。

(a) (002)面の面間隔( $d_{002}$ )、結晶子の大きさ $L_c$

炭素質材料が粉末の場合にはそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15wt%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラフアイトモノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定した。本発明の製造方法による炭素系複合材料は、黒鉛化度の異なる炭素質物(N)および炭素質物(S)から構成されるため、X線回折曲線は異なる結晶化度によって異なるふたつのピークが重なりあった形状を有する。具体的には、低角側に被覆相である炭素質物(S)に由来する比較的ブロードなピーク、高角側には核を構成する炭素質物(N)に由来する比較的シャープなピークを有している。この回折曲線に対して、ピークの分離を行った後、それぞれのピークに対して $d_{002}$ と $L_c$ を算出した。

【0028】(b) ラマンスペクトル分析：波長 $514.5\text{nm}$ のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン

スペクトル分析において、 $1580\text{cm}^{-1}$ の付近のピーク $P_A$ の強度 $I_A$ 、 $1360\text{cm}^{-1}$ の付近のピーク $P_B$ の強度 $I_B$ を測定し、その強度の比 $R=I_B/I_A$ を測定した。

【0029】(c) 真密度

ピクノメーターを用い、ヘリウムガスによるガス置換法によって測定した。

(d) 比表面積

比表面積を用い、窒素ガス吸着によるBET1点法によって測定した。

(e) 体積基準平均粒径

レーザー回折式粒度分布計を用い、分散媒にエタノールを使用して体積基準平均粒径(メジアン径)を測定した。

【0030】(実施例1)

(1) 第1工程

炭素質物(N)として、人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44: $d_{002}=0.336\text{nm}$ ,  $L_c=100\text{nm}$ 以上、平均体積粒径 $1.9\mu\text{m}$ )5Kg、重質油としてエチレンヘビーエンドタール(三菱油化(株)製:50℃における粘度50cp)30Kgを50リットル混合槽に投入し、(株)井上製作所製のDHC-P-005可搬式ディゾルバーを用い、1200rpmで攪拌した。

【0031】混合は、液温が50℃となるように混合槽を加温しながら、攪拌開始より30分間行った。30分後、混合液は非常にめらかなスラリーとなって、ほぼ仕込量全量が回収された。スラリーの分散度をグラインドゲージにて調べたところ、人造黒鉛粉末の一次粒子の最大粒径とほぼ一致した軌跡が得られた。

【0032】(2) 第2工程

第1工程にて得られたスラリーを減圧濾過した。濾過物は乾いたケーキ状となっており、手に取ると粉末状に押しつぶすことができた。この粉末は混合前の炭素質物(N)が有する金属光沢は全く有しておらず、褐色の粉末であった。

【0033】(3) 第3工程

第2工程で得られた、炭素質物(N)と重質油の残留分との複合粉体からなるケーキを回分式加熱炉で熱処理した。ケーキを黒鉛容器にいった状態で内熱式加熱炉に入れ、窒素ガス5リットル/分の流量下、1100℃まで2時間30分かけて昇温したのち、さらに30分かけて1200℃まで昇温し、1200℃で1時間保持した。その後、室温まで自然冷却して重質油の残留分が炭素化した熱処理物を得た。熱処理物は、黒鉛容器の中で熱処理前のケーキの形状を保っていたが、手に取ると簡単に解砕することができた。

【0034】(4) 粉体処理工程

炭素質物粒子と炭素質被覆相からなる複合物となった熱処理物は、粒子間で若干の融着を起こしていた部分もあった為、ロールクラッシャーにて一次粒子に解砕し、平均体積粒径 $2.1\mu\text{m}$ の炭素系複合材料粉末を得た。

【0035】(5) 炭素系複合材料粉末の分析

分析結果は以下のとおりだった。

広角X線回折分析：低角側ピークから算出される $d_{002}=0.346\text{nm}$

$L_c=3.3\text{nm}$

50 高角側ピークから算出される $d_{002}=0.336\text{nm}$

LC = 100 nm以上

ラマンスペクトル:  $R = 0.48$

炭素質物 (N) のR値は0.1であるため、この測定結果から、表面が炭素化度の低い炭素質物 (S) で被覆されていることが判る。

真密度 :  $2.20 \text{ g/cm}^3$

比表面積 :  $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$

平均体積粒径:  $21 \mu\text{m}$

#### 【0036】(6) 電極性能評価

##### (6-1) 電極成形体の作成

実施例1で得られた炭素系複合材料93重量%、熱可塑性エラストマー (スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン・ブロックコポリマー) のトルエン溶液4重量%

(固形分) およびポリエチレン粉末3重量%を加えてかくはんし、スラリーを得た。このスラリーを銅箔上に塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で予備乾燥を行った。さらに銅箔に圧着させたのち、直径20mmの円盤上に打ち抜き、 $110^\circ\text{C}$ で減圧乾燥をして電極とした。

##### 【0037】(6-2) 半電池による電極評価

上記電極に対し、電解液を含浸させたセパレーター (ポリエチレン製多孔性フィルム) をはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作成し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.5モル/リットルの割合で溶解させたものを用いた。

【0038】充放電試験は電流値を1.54mAとし、両電極間の電位差が0Vになるまで充電を行い、1.5Vまで放電を行った。その結果、充電容量は255mAh/g、放電容量は253mAh/gであった。又、各容量から充放電効率は99%と算出された。

##### 【0039】(実施例2)

##### (1) 第1工程

炭素質物 (N) として、人造黒鉛粉末 (LONZA社製 KS-44:  $d_{002} = 0.336 \text{ nm}$ ,  $L_c = 100 \text{ nm}$ 以上, 平均体積粒径  $19 \mu\text{m}$ ) 5Kg、重質油としてコールタールピッチ (川崎製鉄 (株) 社製のPKQL:  $50^\circ\text{C}$ において固体) 10kgを用いた実験を行った。このコールタールピッチはキノリン不溶分が0.01%以下と極めて少ないため、キノリンで30cpに希釈して使用した。これを実施例1と同様に (株) 井上製作所製のDHC-P-005可搬式ディゾルバーを用い、1200rpmで攪拌した。混合は、常温で行い、攪拌開始より30分間行った。30分後、混合液はスラリーとなって、ほぼ仕込量全量が回収された。スラリーの分散度をグラインドゲージにて調べたところ、人造黒鉛粉末の一次粒子の最大粒径とほぼ一致した軌跡が得られた。

##### 【0040】(2) 第2~第4工程

こうして得られた複合物を実施例1と同様に固液分離処理ののち、 $1200^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、その後、粉体加

工処理を施して炭素系複合材料を得た。

##### 【0041】(3) 炭素系複合材料の分析

分析結果は以下のとおりだった。

広角X線回折分析: 低角側ピークから算出される $d_{002} = 0.348 \text{ nm}$

LC = 3.3 nm

高角側ピークから算出される $d_{002} = 0.336 \text{ nm}$

LC = 100 nm以上

ラマンスペクトル:  $R = 0.47$

10 炭素質物 (N) のR値は0.1であるため、この測定結果から、表面が炭素化度の低い炭素質物 (S) で被覆されていることが判る。

真密度 :  $2.20 \text{ g/cm}^3$

比表面積 :  $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$

平均体積粒径:  $20 \mu\text{m}$

##### 【0042】(5) 電極性能評価

実施例1と同様に半電池を製造し、充放電特性を測定した。充電容量は267mAh/g、放電容量が263mAh/g、充放電効率が99%であった。

20 【0043】(比較例1) 1ミクロン位の黒鉛粒子と石油系バインダービッチの混合物を加熱処理してビッチバインダーをコークスか部分的に黒鉛化された炭素に変換する方法で作成された炭素質物の評価を行った。このような炭素質物として、アメリカ、オハイオ、チャングリグフォールのグラファイトセールス社のHNOGS I-EC110 (等方性黒鉛) を用いた。

【0044】得られた電極材料について、実施例1と同様に分析、電極性能評価を行った。その結果、広角X線回折測定ではピーク分離が行えず、 $d_{002}$ は、0.337nm、 $L_c$ は73nmであった。ラマンスペクトル分析では、ピークのR値は0.25であった。更に真密度は $2.17 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積は $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は $24 \mu\text{m}$ であった。

【0045】一方、電極性能評価結果については、充電容量が81mAh/g、放電容量が76mAh/g、充放電効率が94%であった。

【0046】(比較例2) 液化コークスの滴を炉中に噴射することで得られる黒鉛域顆粒とその粒界に黒鉛化の少ない部分を含んだ黒鉛化相を有する球状黒鉛について評価を行った。このような球状黒鉛として、アメリカ、イリノイ、シカゴのシューベリオアグラファイト社の#9400を用いた。

【0047】実施例1と同様に分析、電極性能評価を行った。その結果、広角X線回折測定ではピーク分離が行えず、 $d_{002}$ は、0.338nm、 $L_c$ は29nmであった。ラマンスペクトル分析では、ピークのR値は0.22であった。また真密度は $1.73 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積は $0.49 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、粒子がかなり粗く、レーザー式の粒度分布計の測定範囲以上の粒子も存在し、平均粒径を算出することができなかった。一



方、実施例1と同条件で行った電極性能評価結果については、充電容量、放電容量がそれぞれ、62mAh/g、57mAh/gであり、充放電効率は92%であった。なお、#9400は電極成形性がきわめて悪く、実際に電極として使用するのには困難な点が多かった。

【0048】実施例1～2および比較例1～2の、広角X線回折測定結果を表1に、電極性能評価結果を表2にそれぞれ示す。

【0049】

【表1】

	広角X線回折測定				ラマン スペクトル 分析
	ピーク 1		ピーク 2		
	d 0 0 2 nm	LC nm	d 0 0 2 nm	LC nm	R 値
実施例 1	0. 3 3 6	> 1 0 0	0. 3 4 6	3. 3	0. 4 8
実施例 2	0. 3 3 6	> 1 0 0	0. 3 4 8	3. 5	0. 4 7
比較例 1	0. 3 3 7	7 3	分離できず		0. 2 5
比較例 2	0. 3 3 8	2 9	分離できず		0. 2 2

【0050】

【表2】

	電流値 mA	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	充放電効率 %
実施例1	1.54	255	253	99
実施例2	1.54	267	263	99
比較例1	1.54	81	76	94
比較例2	1.54	62	57	92

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本願の炭素系複合電極材料の製造方法は、炭素質物粒子と重質油を原料とし、含浸処理、固液分離処理、炭素化処理、粉体加工処理を組み合わせることで高性能炭素系複合電極材料を製造する方法であって、第1、2工程において、炭素質物粒子に被覆炭素質物の出発物質である重質油を表面のみならず細孔内にまで含浸した後、熱処理を行うことによ

って、均一な複合炭素材料を得ることができ、より完全な被覆相の薄膜化を図ることができる。従って本発明により、性能が均一で品質の良好な高性能炭素材料を安定的に効率よく製造することができる。

【0052】本発明方法で得られた炭素系複合材料は、電解液に安定で、電極容量が大きく、充放電サイクル特性に優れ、急速充放電にも対応可能な非水溶媒2次電池用電極材料として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 菅原 圭子  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 森 彰一郎  
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱油化株式会社筑波総合研究所内